

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-033500

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-217372

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.2000

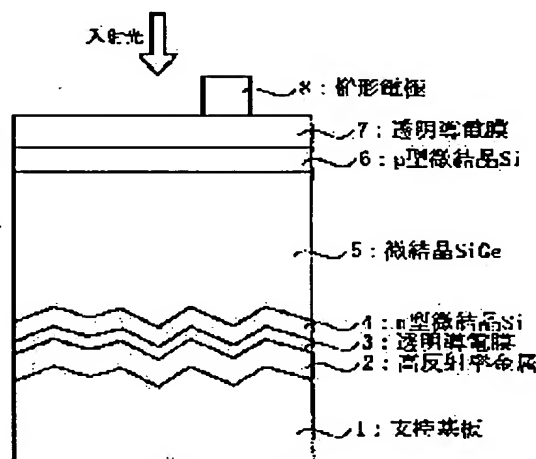
(72)Inventor : ISOMURA MASAO

## (54) PHOTOVOLTAIC DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photovoltaic device in which a microcrystal silicon semiconductor thin film in a thin film thickness is used as a photoactive layer.

SOLUTION: In the photovoltaic device, an n-type microcrystal Si film 4, an i-type microcrystal SiGe film 5 and a p-type microcrystal Si film 6 are laminated and formed on a substrate. As the film 5, a microcrystal SiGe film whose composition ratio of Ge is at 20 to 40 atomic %, whose signal intensity from a Ge-Ge bond is at 30 to 60% with reference to a signal intensity from an Si-Si bond observed by Raman spectroscopy, and whose signal intensity from an Si-Ge bond is between the two signal intensities, is used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2002-33500

( P2002-33500A )

(43) 公開日 平成14年 1 月31日 (2002. 1. 31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

テーム(参考)

V 5 F 0 5 1

W

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-217372(P2000-217372)

(22) 出願日 平成12年 7 月18日 (2000. 7. 18)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 磯村 雅夫

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100085213

弁理士 鳥居 洋

Fターム(参考) 5F051 AA04 CA16 CA23 DA04 DA17

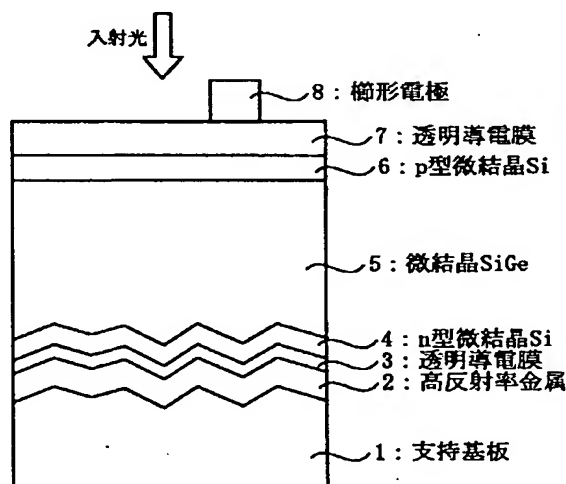
FA02 FA18 FA19 FA23 GA03

(54) 【発明の名称】 光起電力装置

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、膜厚の薄い微結晶シリコン系半  
導体薄膜を光活性層に用いた光起電力装置を提供する。

【解決手段】 基板 1 上に n 型微結晶 Si 膜 4、i 型微  
結晶 Si Ge 膜 5、p 型微結晶 Si 膜 6 を積層形成した  
光起電力装置において、i 型微結晶 Si Ge 膜として、  
Ge の組成比が 20 原子%以上 40 原子%以下、且つラ  
マン分光法によって観察される Si-Si の結合からの  
信号強度に対し、Ge-Ge の結合からの信号強度が 3  
0%以上 60%以下、Si-Ge の結合からの信号強度  
が上記 2 信号強度の間である微結晶 Si Ge 膜を用い  
る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルマニウムの組成比が20原子%以上40原子%以下、且つラマン分光法によって観察されるシリコンとシリコンの結合からの信号強度に対し、ゲルマニウムとゲルマニウムの結合からの信号強度が30%以上60%以下、シリコンとゲルマニウムの結合強度が上記2信号強度の間である微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層として用い、且つその膜厚が1 $\mu$ m以下であることを特徴とする光起電力装置。

【請求項2】 ラマン分光法によって観察されるシリコンとシリコンの結合からの信号強度に対し前記ゲルマニウムとゲルマニウムの結合からの信号強度が35%以上55%以下であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、微結晶シリコンゲルマニウム( $\mu$ c-SiGe)を光活性層に用いた光起電力素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、原料ガスのグロー放電分解や光CVD法により形成される非晶質シリコン(以下、a-Siと記す。)を主材料にした光起電力装置は、薄膜、大面積化が容易という特長を持ち、低コスト光起電力装置として期待されている。

【0003】この種の光起電力装置の構造としては、pin接合を有するpin型a-Si光起電力装置が一般的である。図7はこのような光起電力装置の構造を示し、ガラス基板21上に、透明電極22、p型a-Si層23、真性(i)型a-Si層24、n型a-Si層25、金属電極26を順次積層することにより作成される。この光起電力装置は、ガラス基板21を通して入射する光により光起電力が発生する。

【0004】上記したa-Si光起電力装置は、光照射後、光劣化が生じることが知られている。そこで、薄膜で且つ光照射に対して安定性の高い材料として、微結晶シリコンがあり、この微結晶シリコンを光活性層に用いた光起電力装置が提案されている(例えば、特開平5-10055号公報参照。)。この微結晶シリコンは微結晶Si相とa-Si相とが混在する薄膜である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、非晶質シリコン(Si)系の半導体膜の持つ欠点である光劣化を克服する技術として、微結晶シリコン(Si)が注目されているが、微結晶シリコンは非晶質シリコンに比べ吸収係数が小さい。このため、光活性層に用いようとすると、2 $\mu$ mもしくはそれ以上の膜厚を要するため、太陽電池の生産性を考えた場合、非常に速い成膜速度を要求される。しかしながら、現状では良質な特性を維持したままこのような成膜速度を達成することはできな

い。

【0006】そこで、この発明者は、微結晶シリコンより光吸収係数が大きい微結晶シリコンゲルマニウム(SiGe)を光活性層に用い、必要な光活性層の膜厚を薄くすることで、従来の問題点を解決することを鋭意検討した。問題解決には以下の点が満足されなくてはならない。

【0007】活性層の膜厚を1 $\mu$ m以下にするためには少なくとも微結晶シリコンの3倍程度の吸収係数が必要である。このためには、微結晶シリコンゲルマニウム(SiGe)の中のゲルマニウム(Ge)の組成比が20原子%以上である必要がある。

【0008】この発明は、上記事情に鑑みなされたものにして、膜厚の薄い微結晶シリコン系半導体薄膜を光活性層に用いた光起電力装置を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、ゲルマニウムの組成比が20原子%以上40原子%以下、且つラマン分光法によって観察されるシリコンとシリコンの結合からの信号強度に対し、ゲルマニウムとゲルマニウムの結合からの信号強度が30%以上60%以下、シリコンとゲルマニウムの結合強度が上記2信号強度の間である微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層として用い、且つその膜厚が1 $\mu$ m以下であることを特徴とする。

【0010】また、ラマン分光法によって観察されるシリコンとシリコンの結合からの信号強度に対し前記ゲルマニウムとゲルマニウムの結合からの信号強度が35%以上55%以下にするとよい。

【0011】上記の構成によれば、膜厚の薄い微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層に用いて、変換効率の良好な光起電力装置が得られる。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態につき図面を参照して説明する。図1は微結晶シリコンゲルマニウム(SiGe)膜を光活性層に用いたこの発明の実施形態にかかる光起電力装置を示す断面図である。

【0013】図1に示すようにこの発明にかかる光起電力装置は、ガラス、金属などからなる支持基板1上に、銀(Ag)などの高反射金属膜2が形成される。なお、基板1表面には光閉じ込め効果を備えるために、エッチングなどにより微小の凹凸が形成されている。この凹凸は高反射金属膜2表面に設けてもよい。そして、高反射金属膜2上に膜厚500ÅのZnOからなる透明導電膜3が設けられる。この透明導電膜3は次に形成されるn型微結晶シリコン(Si)層4と高反射金属膜2との合金化反応等を阻止する。

【0014】この透明導電膜3上に、膜厚300Åのn型微結晶Si膜4、膜厚5000Åのこの発明にかかるi型微結晶SiGe膜5及び膜厚300Åのp型微結晶

Si膜6が順次積層形成されている。そして、p型微結晶Si膜6上に膜厚500ÅのZnOからなる表面透明導電膜7が設けられている。さらに、透明導電膜7上に銀などからなる櫛形電極8が設けられる。光は透明導電膜7側から入射する。

【0015】上記したZnO膜はスパッター法、n型微結晶Si膜4とp型微結晶Si膜6は13.56MHzの平行平板型RFプラズマCVDにより形成されている。尚、微結晶SiGe膜5以外の部分は特に作成法の指定はなく、この発明の効果が得られるものであれば何

でも良い。また、透明導電膜3、7はZnO膜以外のSnO<sub>2</sub>膜、ITOでも良い。

【0016】ところで、通常微結晶シリコンを光活性層に用いた光起電力素子は、2μm以上の膜厚を要するが、使用材料量、スループット、素子の安定性等を考慮すると、光活性層の膜厚は0.1~1.0μmが適当である。そこで、この発明の特徴とするi型微結晶SiGe膜5は次のように形成している。

【0017】微結晶SiGe膜5は、13.56MHzの平行平板RFプラズマCVDにより、投入電力は200mW/cm<sup>2</sup>、圧力は39.9Pa、基板温度250℃で形成する。そして、水素希釈率(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)は30、ゲルマン流量比(GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)は10%の条件で形成した。尚、プラズマCVDの電源周波数は特に指定するものではなく、さらに高周波であってもかまわないし、直流であってもかまわない。

【0018】上記条件で作成すると、微結晶SiGe膜5のGe組成比は30原子%、成膜速度は約2Å/秒である。また、上記微結晶SiGe膜5は20Å~300Åの粒径のSi、Ge、SiGe結晶粒と非晶質部からなり、非晶質部分の比率は10%未満である。また、光吸収係数はそれぞれ800nmで5000cm<sup>-1</sup>、900nmで1500cm<sup>-1</sup>、1000nmで800cm<sup>-1</sup>以上であり、これは微結晶シリコンの値の約4倍である。このため、膜厚は微結晶シリコンの場合の1/4である500Åとした。

【0019】図2は、上記した方法により形成したのGe組成比が30原子%の微結晶SiGe膜をラマン分光法で測定したラマン分光スペクトル図である。なお、物質に振動数ν<sub>0</sub>の単色光を当てて散乱させると、ラマン効果によってストークス線ν<sub>s</sub>と反ストークス線ν<sub>a</sub>のラマン線が表れる。このラマン線の波長や散乱強度を測定することにより、物質の同定や定量を行うものをラマン分光法という。

【0020】図2に示すように、上記した方法により形成したのGe組成比が30原子%の微結晶SiGe膜においては、500cm<sup>-1</sup>付近のピークがシリコンとシリコンの結合(Si-Si)からの信号、400cm<sup>-1</sup>付近のピークがシリコンとゲルマニウムの結合(Si-Ge

e)からの信号、そして、280cm<sup>-1</sup>付近のピークがゲルマニウムとゲルマニウムの結合(Ge-Ge)からの信号である。Si-Geからの信号はピーク高さで比べるとSi-Siのものと比べて70%、Ge-Geからの信号はSi-Siのものと比べて50%である。Si-Geの結合からの信号がSi-SiとGe-Geからの信号の間となる。

【0021】また、この微結晶シリコンゲルマニウム(SiGe)膜を光活性層に用いた光起電力装置をAM-1.5、100mW/cm<sup>2</sup>光照射下で変換効率を測定したところ、変換効率は8%を示した。これは活性層として膜厚2μmの微結晶Siを用いた以外は同条件で形成した光起電力素子と同等の値であり、1/4の光活性層の膜厚で同じ特性が得られたことになる。

【0022】次に、比較のためにGeの組成比は30原子%である微結晶シリコンゲルマニウム(SiGe)であるが、ラマン分光法によって測定される信号強度が上記した実施形態とは異なる微結晶シリコンゲルマニウム膜を形成した。図3は、この比較のために形成したGe組成比が30原子%の微結晶SiGe膜をラマン分光法で測定したラマン分光スペクトル図である。この形成条件は、投入電力を1000mW/cm<sup>2</sup>、圧力を399Paにした以外は上記の条件と同じである。

【0023】この条件で形成すると、気相で重合が起こること、表面反応時間が十分でないなどの原因により、組成に偏りができやすくなる。このため、Si-Geからの信号はピーク高さで比べるとSi-Siのものと比べて45%、Ge-Geからの信号は70%となった。

【0024】この微結晶シリコンゲルマニウム(SiGe)膜を光活性層に用いた光起電力装置をAM-1.5、100mW/cm<sup>2</sup>光照射下で変換効率を測定したところ、変換効率は3%であった。

【0025】次に、投入電力及び圧力を変化させてSi-Siの結合からの信号強度に対するGe-Geの結合からの信号が変化した微結晶SiGeを形成し、この膜を光活性層に用いた光起電力装置を作成した。これら光起電力装置をAM-1.5、100mW/cm<sup>2</sup>光照射下で測定した変換効率の変化を図4に示す。

【0026】図4から分かるように、ラマン分光法によって観察されるSi-Siの結合からの信号強度に対し、ピーク高さで比べてGe-Geの結合からの信号強度が30%未満及び60%を越えると、僅かな変化によっても変換効率が大幅に減少する。一方、ラマン分光法によって観察されるSi-Siの結合からの信号強度に対し、ピーク高さで比べてGe-Geの結合からの信号強度が30%以上60%以下の場合には、信号強度が多少変化しても変換効率は僅かしか変化しない。量産効率等を考慮した場合、多少の組成の変化により大幅に変換効率が変化することは好ましくない。このため、ラマン分光法によって観察されるSi-Siの結合からの信号

強度に対し、ピーク高さで比べてGe-Geの結合からの信号強度が30%以上60%以下の場合であれば、組成の変化によっても大幅に変換効率が変わらずよい特性が得られる。さらに、ラマン分光法によって観察されるSi-Siの結合からの信号強度に対し、ピーク高さで比べてGe-Ge結合からの信号強度が35%以上55%以下の場合には、より良好な結果が得られる。

【0027】次に、13.56MHzの平行平板RFプラズマCVDにより、投入電力は200mW/cm<sup>2</sup>、圧力は39.9Pa、基板温度250℃に設定し、水素希釈率(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を30、ゲルマン流量比(GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を5%から50%まで変化させて、Geの組成比を変化させて微結晶SiGe膜を形成した。この条件で形成した微結晶SiGe膜は、ラマン分光法によって観察されるSi-Siの結合からの信号強度に対し、ピーク高さで比べてGe-Geの結合からの信号強度が30%以上60%以下であった。そして、この微結晶シリコンゲルマニウム膜を光活性層に用いた光起電力装置を作成した。これら光起電力装置をAM-1.5、100mW/cm<sup>2</sup>光照射下で測定した変換効率の変化を図5に示す。この図5より、Geの組成比が20原子%から40原子%の間で良好な値が得られていることが分かる。

【0028】次に、この発明の第2の実施形態を図6に示す。図6は、この発明の第2の実施形態にかかる光起電力装置を示す断面図である。尚、上記した実施の形態と同じ部分には、同じ符号を付し、説明を省略する。この実施の形態は、nip構造の半導体層を数段階積層した構造を持つ。すなわち、支持基板1上に高反射金属膜2、透明導電膜3を設け、その上にn型微結晶Si膜4(4a)、i型半導体膜5(5a)、p型半導体膜6(6a)をこの順序で数段階積層形成している。

【0029】この図6に示す実施形態は、図1に示す実施形態の光起電力素子の入射側にn型微結晶Si膜4a、i型非晶質Si膜5a、p型非晶質SiC膜6aの光起電力素子を積層した構造である。p型非晶質SiC膜6aとi型非晶質Si膜5aは13.56MHzの平行平板型RFプラズマCVDで形成されている。それ以外は上記した実施形態と同じである。

【0030】上記した第2の実施形態では、第1の実施形態と同測定条件下で、短絡電流12mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧1.30V、曲線因子0.71、変換効率11%を示した。これも微結晶SiGe活性層を微結晶Siにした以外は同条件で形成した光起電力素子と同等の値であり、本発明の効果が示された。

【0031】なお、この発明は、上記した第1の実施形態のように、基板上にnip構造の半導体層を単層に形成した構造、第2の実施形態のように、基板上にnip構造の半導体層を2層に形成した構造の光起電力装置に限らず、3層以上の構造を有する積層型光起電力装置にも適用することはもちろん可能である。さらに、上記実施の形態とは逆の方向から光が入射するタイプ、すなわち、基板側から光が入射するタイプの光起電力装置にももちろんこの発明は適用できる。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、膜厚の薄い微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層に用いて、変換効率の良好な光起電力装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】微結晶シリコンゲルマニウム(SiGe)膜を光活性層に用いたこの発明の実施形態にかかる光起電力装置を示す断面図である。

【図2】この発明の実施形態にかかるGe組成比が30原子%の微結晶SiGe膜をラマン分光法で測定したラマン分光スペクトル図である。

【図3】比較のために形成したGe組成比が30原子%の微結晶SiGe膜をラマン分光法で測定したラマン分光スペクトル図である。

【図4】Si-Siの結合からの信号強度に対するGe-Geの結合からの信号が変化した微結晶SiGeを光活性層に用いた光起電力装置の変換効率を測定した特性図である。

【図5】Ge組成比を変化させた微結晶SiGeを光活性層に用いた光起電力装置の変換効率を測定した特性図である。

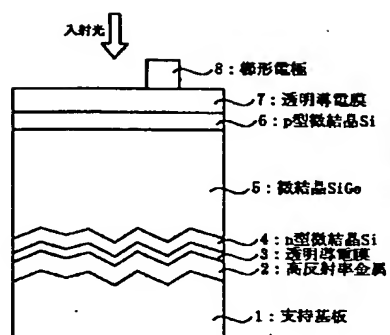
【図6】この発明の第2の実施形態にかかる光起電力素子を示す断面図である。

【図7】従来の光起電力素子の構造を示す断面図である。

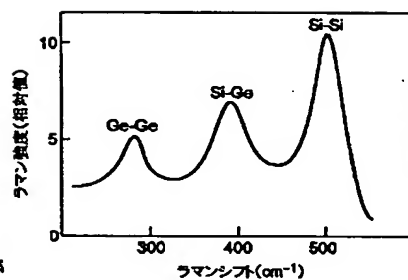
【符号の説明】

- 1 支持基板
- 2 高反射金属膜
- 3 透明導電膜
- 4 n型微結晶Si膜
- 5 i型微結晶SiGe膜
- 6 p型微結晶Si膜
- 7 表面透明導電膜
- 8 楕形電極

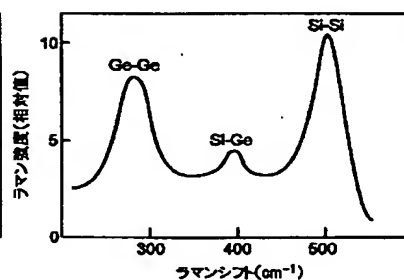
【図1】



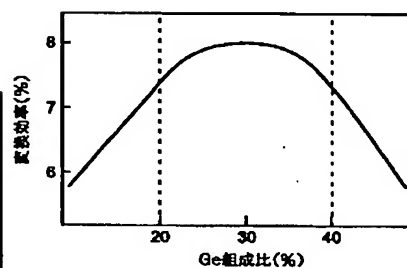
【図2】



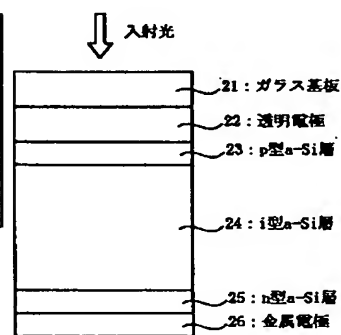
【図3】



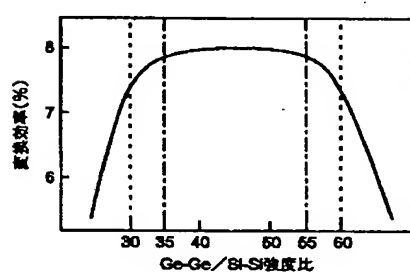
【図5】



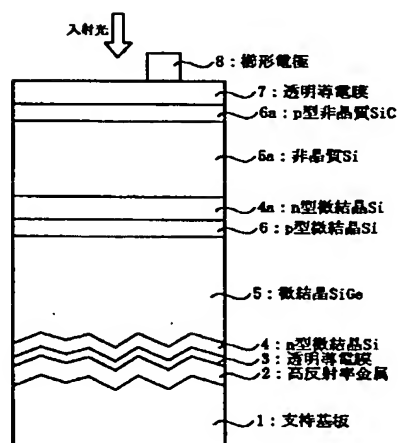
【図7】



【図4】



【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年7月19日(2001. 7. 19)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルマニウムの組成比が20原子%以上40原子%以下、且つラマン分光法によって観察されるシリコンとシリコンの結合からの信号強度に対し、ゲルマニウムとゲルマニウムの結合からの信号強度が30%以上60%以下、シリコンとゲルマニウムの結合からの信号強度が上記2信号強度の間である微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層として用い、且つその膜厚が1  $\mu$ m以下であることを特徴とする光起電力装置。

【請求項2】 ラマン分光法によって観察されるシリコンとシリコンの結合からの信号強度に対し前記ゲルマニウムとゲルマニウムの結合からの信号強度が35%以上55%以下であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】上記したa-Si光起電力装置は、光照射後、光劣化が生じることが知られている。そこで、薄膜で且つ光照射に対して安定性の高い材料として、微結晶シリコンがあり、この微結晶シリコンを光活性層に用いた光起電力装置が提案されている。この微結晶シリコンは微結晶Si相とa-Si相とが混在する薄膜である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、ゲルマニウムの組成比が20原子%以上40原子%以下、且つラマン分光法によって観察されるシリコンとシリコンの結合からの信号強度に対し、ゲルマニウムとゲルマニウムの結合からの信号強度が30%以上60%以下、シリコンとゲルマニウムの結合からの信号強度が上記2信号強度の間である微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層として用い、且つその膜厚が1  $\mu$ m以下であることを特徴とする。